

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-315730

(43)Date of publication of application : 06.11.1992

(51)Int.Cl.

H01J 7/18

(21)Application number : 03-106571

(71)Applicant : JAPAN METALS & CHEM CO  
LTD

NIPPON GETSUTAAZU KK  
NARISHIMA KATSUYA

(22)Date of filing : 12.04.1991

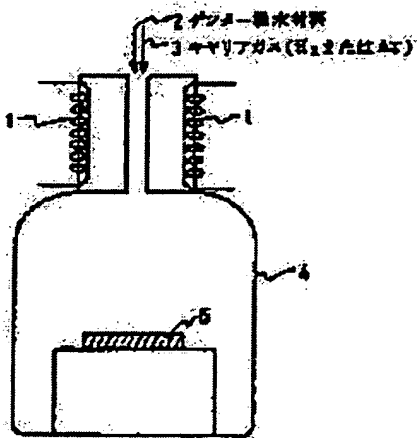
(72)Inventor : NARISHIMA KATSUYA  
SATO YOSHIHIRO  
AOKI SHIRO  
SUMIKAKE SHIGERU

## (54) MANUFACTURE OF NON-EVAPORATION TYPE GETTER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method of providing a non-evaporation type getter which is not affected by the material and shape thereof and which has high adsorption speed and a large amount of adsorption.

CONSTITUTION: Getter powder material 2 made by more than one kind of metal selected from Ti, Zr, Cr, V, Nb, Ta, W, Mo; Th, Ca, Al, Ni, Mn and Fe or its alloy is introduced into a pressure-reduced plasma generator 1 for high-frequency plasma or the like together with a carrier gas 3 of H<sub>2</sub> or Ar and is flame sprayed over and covers the surface of a base 5 of a composite carbon material containing a Cu group alloy and/or carbon fibers and placed inside a boose 4 in which an inert gas atmosphere of Ar or He is introduced.



# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04315730  
PUBLICATION DATE : 06-11-92

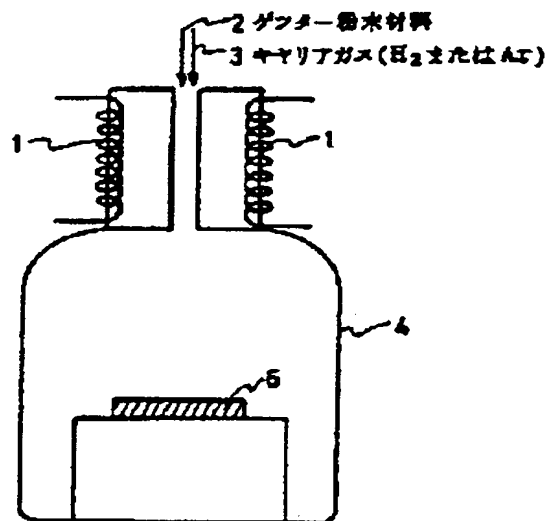
APPLICATION DATE : 12-04-91  
APPLICATION NUMBER : 03106571

APPLICANT : NARISHIMA KATSUYA;

INVENTOR : SUMIKAKE SHIGERU;

INT.CL. : H01J 7/18

TITLE : MANUFACTURE OF  
NON-EVAPORATION TYPE GETTER



ABSTRACT : PURPOSE: To provide a method of providing a non-evaporation type getter which is not affected by the material and shape thereof and which has high adsorption speed and a large amount of adsorption.

CONSTITUTION: Getter powder material 2 made by more than one kind of metal selected from Ti, Zr, Cr, V, Nb, Ta, W, Mo; Th, Ca, Al, Ni, Mn and Fe or its alloy is introduced into a pressure-reduced plasma generator 1 for high-frequency plasma or the like together with a carrier gas 3 of H<sub>2</sub> or Ar and is flame sprayed over and covers the surface of a base 5 of a composite carbon material containing a Cu group alloy and/or carbon fibers and placed inside a boose 4 in which an inert gas atmosphere of Ar or He is introduced.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-315730

(43) 公開日 平成4年(1992)11月6日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>  
H 0 1 J 7/18

識別記号 庁内整理番号  
7354-5E

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全4頁)

(21) 出願番号 特願平3-106571

(22) 出願日 平成3年(1991)4月12日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成2年10月24日～  
10月26日 日本真空協会主催の「第31回真空に関する連  
合講演会」において文書を持つて発表

(71) 出願人 000231372

日本重化学工業株式会社  
東京都中央区日本橋小網町8番4号

(71) 出願人 591097528

日本ゲッターズ株式会社  
東京都千代田区神田淡路町1-3-2

(71) 出願人 591097539

成島 勝也  
茨城県つくば市吾妻4丁目208-408

(72) 発明者 成島 勝也

茨城県つくば市吾妻4丁目208-408

(74) 代理人 弁理士 小川 順三 (外1名)

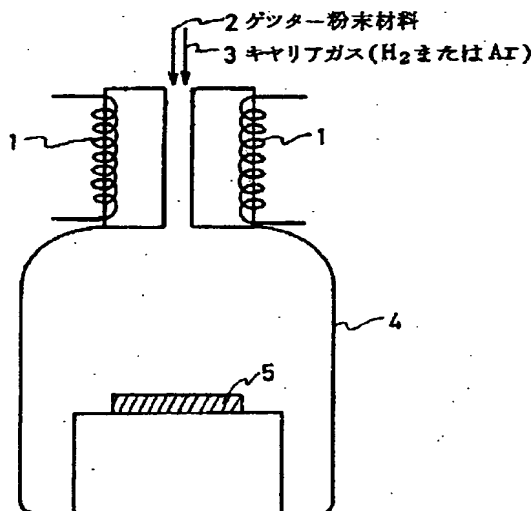
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非蒸発型ゲッターの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 材料や形状の影響を受けることなく、かつ吸着速度が速く、吸着量の大きい非蒸発型ゲッターを得る方法を提供する。

【構成】 高周波プラズマなどの減圧プラズマ発生装置1内に、Ti, Zr, Cr, V, Nb, Ta, W, Mo, Th, Ca, Al, Ni, MnおよびFeのうちから選ばれる一種以上の金属または合金からなるゲッター粉末材料2を、H<sub>2</sub>やArなどのキャリアガス3とともに導入し、ArやHeなどの不活性ガス雰囲気としたブース4内に載置したCu基合金および/または炭素繊維を含む複合炭素材料の基材5表面に、溶射被覆する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材表面に、ゲッター粉末材料を、真空中でプラズマ溶射被覆することを特徴とする非蒸発型ゲッターの製造方法。

【請求項2】 上記基材が、Cu合金および/または炭素繊維を含む複合炭素材料である請求項1に記載の非蒸発型ゲッターの製造方法。

【請求項3】 上記ゲッター粉末材料が、Ti, Zr, Cr, V, Nb, Ta, W, Mo, Th, Ca, Al, Ni, MnおよびFeのうちから選ばれる一種以上の金属または合金からなる請求項1に記載の非蒸発型ゲッターの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、真空容器中のガス吸着などのために用いられるゲッターを製造する方法に関し、特に、加速器などのように真空中に設置されるコンダクタンスが小さく、複雑な形状の真空容器に用いられるものに適用した場合にとりわけ効果的な非蒸発型ゲッターの製造方法について提案する。

## 【0002】

【従来の技術】 前記ゲッターは、真空管や魔法瓶などのような真空容器内を真空にするために、それらの内部に直接もしくは間接に取付けて使用するものである。このようなゲッターには、バリウム系のような真空容器内で蒸発する「蒸発型」と、Zr系に代表される「非蒸発型」があり、最近では、取扱いが簡単で吸着能力の大きい非蒸発型ゲッターと呼ばれているものが優勢であるが、この非蒸発型ゲッターについてもその吸着能力をさらに大きくするための研究、すなわち合金成分の改良や形状の改良が行われている。

【0003】 従来、この非蒸発型ゲッターの形状としては、タブレット状、リング状および板状の構造が知られており、それらを真空容器内に取付ける方法としては、金属製の保持容器または保持具を介して、タブレット状またはリング状のゲッターを、真空容器内壁などに取付ける方法（実公昭60-28号公報）や、板状ゲッターを、直接に真空容器内壁に取付ける方法（実開平2-109543号公報）が開示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、かかる従来のゲッターは、ステンレスやコンスタンタンなどの2〜3種の金属基材にゲッター材を被覆したもので、しかも、上述したように金属保持具などに保持するか、あるいは直接取付ける構造であるため、限られた金属で、かつ単純な形状の材料にしか被覆できなかった。

【0005】 また、ゲッターの吸着性能を改善したものとして、金属板にゲッター材をロール押圧成型することにより、板状ゲッターを得る方法が提案されているが、用途によっては、ゲッターの吸着能力が充分とはいえない。

【0006】 本発明の目的は、材料や形状の影響を受けることなく、かつ吸着速度が速く、吸着量の大きい非蒸発型ゲッターを得る方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 上述のような従来技術が抱えている問題点について検討した結果、本発明者らは、基材として従来の金属と比べて比較的自由な抵抗値を選択できるとともに、ガス放出の少ない材料で超高真空中のヒーター材料を兼ねるような基材に、ゲッター粉末材料をプラズマ溶射することが有効であることを知見し、次のような要旨構成の非蒸発型ゲッターの製造方法に想到した。

【0008】 すなわち、本発明は、基材表面に、ゲッター粉末材料を、プラズマ溶射被覆することを特徴とする非蒸発型ゲッターの製造方法であり、特に、上記基材は、Cu合金および/または炭素繊維を含む複合炭素材料であることが好ましく、また、上記ゲッター粉末材料は、Ti, Zr, Cr, V, Nb, Ta, W, Mo, Th, Ca, Al, Ni, MnおよびFeのうちから選ばれる一種以上の金属または合金からなることが好ましい。

## 【0009】

【作用】 本発明の非蒸発型ゲッターの製造方法は、例えば、図1に示すような高周波プラズマなどの減圧プラズマ発生装置1内に、ゲッター粉末材料2を、HeやArなどのキャリアガス3とともに導入し、ArやHeなどの不活性ガス雰囲気としたブース4内に載置した基板5上に、前記ゲッター粉末材料2を溶射することからなる。

【0010】 すなわち、本発明は、プラズマ溶射によりゲッター粉末材料を基板上に被覆することであり、これにより、真空容器中のガスを吸着するゲッターの表面積が極めて大きくなる。その結果、ガスの速やかな吸着と大きい吸着量が達成される。また、基材が自由に選べ真空容器内が複雑な形状であってもその形状に合わせて所定の形状とすることができるので、あらゆる真空容器に適用できる。

【0011】 なお、ガス放出が少なく、超高真空中のヒーターを兼ねることのできる材料としては、コンスタンタンのようなCu-Ni系合金やC/Cコンポジットと称される炭素繊維と炭素の複合材料が好ましい。

【0012】 このC/Cコンポジットは、超高真空中における加熱ヒーター材料として知られており、本発明の一用途である加速器のような $10^{-10}$  Torr以下の超高真空領域で使われる場合においても充分使用できることを、ガス放出率、放出ガスのマススペクトル等を検討した結果、確認できた。その結果、C/Cコンポジットは、加速器の真空中に配置されるゲッター材料のみならず、ベーク用ヒーター材料としても共用することができるので、真空チャンバー内の有効アパーチャーの減少防止にも効果的であることが判った。

## 【0013】

【実施例】図1に示すような高周波アークプラズマ（アークガス（H<sub>2</sub>）70psi、キャリアガス（Ar）35psi）内に、Zr-V-Fe-Ni-Mn-Al合金粉末（エルジェニクス社HS-402S）を導入し、表1に示すそれぞれの基板上に、前記配合\*

\* 金粉末を溶射した。得られた非蒸発型ゲッターの溶射後重量および膜厚を測定した結果を表1に示す。

【0014】

【表1】

	基板 (1000mm × 30mm × 0.1mm)	基板重量 (g)	溶射後重量 (g)	被膜重量 (g)	膜厚 (μm)
本 発 明	コンスタンタン	6.08	16.25	10.17	517
	C/C コンボジット	8.01	10.08	2.79	95
比 較 例	ステンレス板	6.08	16.00	9.98	100

#### 比較例：ロール成型による方法

【0015】次に、得られた非蒸発型ゲッターを活性化し、単位重量当りの水素および炭酸ガス吸着量を測定した。その結果を図2および図3に示す。図2および図3から、特に、C/Cコンボジットにゲッター粉末材料を溶射したものは、測定開始後1時間以内の初期吸着速度が非常に速いことがわかる。例えば、吸着開始後10分までを、通常のロール成型した非蒸発型ゲッターと比較すると、水素ガスの吸着では、2倍以上、一酸化炭素ガスでは、3倍以上吸着速度が速いことが確認できた。また、ガス吸着量では、ロール成型品の約1.5倍の吸着量であった。これは、プラズマ溶射によりゲッター比表面積および気孔率が大きくなっているためと考えられる。一方、コンスタンタンに、ゲッター粉末材料を溶射したものは、C/Cコンボジットほど初期吸着速度は速くないが、ロール成型品より、ガス吸着が速く、ガス吸着量が大きいことが確認できた。

【0016】以上説明したように、本発明によれば、材料や形状の影響を受けることなく、かつ吸着速度が非常に速く、吸着量も大きい非蒸発型ゲッターを安定して製造することができる。このようにして製造した非蒸発型ゲッターは、加速器などのように磁場の影響を受けやすく、複雑な形状の真空チャンパー中での利用に特に有効

である。もちろん、吸着速度が速いことと、吸着量が多いことから、通常のゲッターの代用としても有利なゲッターである。

【0017】なお、本発明によれば、プラズマ溶射によって十分なゲッター効果を得ることができるので、種々の材料あるいは複雑な形状のものに対しても、ゲッター材を成型することができ、応用領域が広がることが期待される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる製造方法の一実施例を示す説明図である。

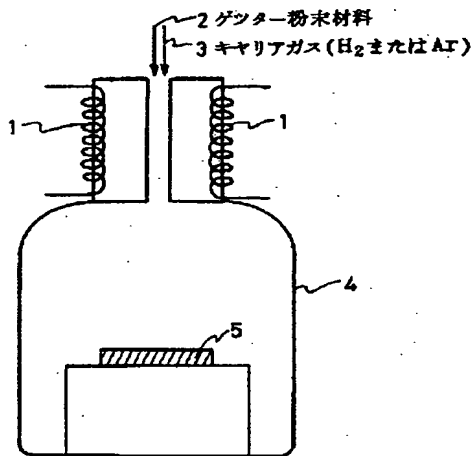
【図2】本発明によって得られた非蒸発型ゲッターの水素ガス吸着特性を示す図である。

【図3】本発明によって得られた非蒸発型ゲッターの一酸化炭素ガス吸着特性を示す図である。

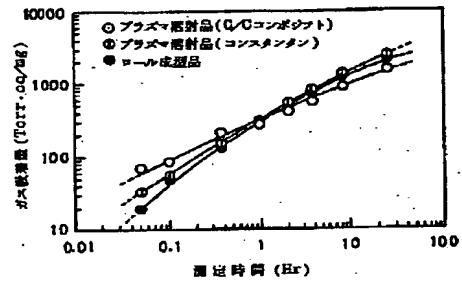
#### 【符号の説明】

- 1 プラズマ発生装置
- 2 ゲッター粉末材料
- 3 キャリアガス
- 4 ブース
- 5 基板

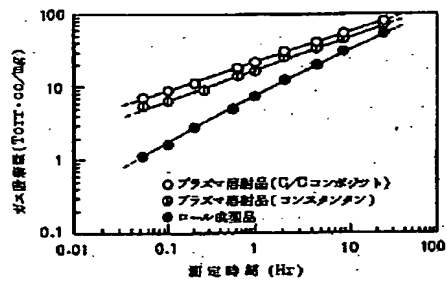
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 吉博  
茨城県つくば市春日1丁目205-301  
(72)発明者 青木 史朗  
千葉県浦安市弁天4-12-9

(72)発明者 角掛 繁  
山形県西置賜郡小国町大字小国町字滝ノ二  
重2の232番地 日本重化学工業株式会社  
小国開発センター内



Japanese Patent 3088480  
Corresponding to  
Unexamined Japanese Patent Publication 4-315730  
Published 6 November 1992  
Translation of Specification and Claims into English  
By Japanese Patent Office  
With Japanese Drawings

Application number: 3-106571  
Filing date: 12 April 1991

Inventors: Katsuya et al.  
Applicants: Japan Metals and Chem. Co. Ltd., Nippon  
Getsutaazu KK, and Narishima Katsuya

Claims.

1. The manufacture approach of the non-evaporating mold getter characterized by carrying out the plasma metal spray coat of the getter powder ingredient under a vacuum on a base material front face.
2. The manufacture approach of a non-evaporating mold getter according to claim 1 that the above-mentioned base material is a compound carbon material containing Cu radical alloy and/or a carbon fiber.
- 3 The manufacture approach of a non-evaporating mold getter according to claim 1 that the above-mentioned getter powder ingredient consists of the metal or alloy more than a kind chosen from among Ti, Zr, Cr, V, Nb, Ta, W, Mo, Th, calcium, aluminum, nickel, Mn, and Fe.

Industrial Application

[0001] About the approach of manufacturing the getter used for the gas adsorption in a vacuum housing etc., the conductance of this invention especially installed all over a magnetic field like an accelerator is small, and when it applies to what is used for the vacuum housing of a complicated configuration, it is divided [ for ] and proposed about the manufacture approach of an effective non-evaporating mold getter.

Description of the Prior Art

[0002] Said getter is used for those interior, attaching it in it directly or indirectly, in order to make the inside of vacuum housings, such as the thermionic tube and a thermos bottle, into a vacuum. There are an "evaporation mold" which evaporates within a vacuum housing like a barium system, and "a non-evaporating mold" represented by Zr system in such a getter, and recently, handling is easy, and although what is called the large non-evaporating mold getter of the adsorption capacity force is superior, the research for enlarging that adsorption capacity force further also about this non-evaporating mold getter, i.e., amelioration of an alloy content and amelioration of a configuration, is done.

[0003] Conventionally, as a configuration of this non-evaporating mold getter, the shape of a tablet, the shape of a ring, and tabular structure are known, and the approach (JP,60-28,Y) of attaching the getter of the shape of the shape of a tablet and a ring in a vacuum housing wall etc. through a metal maintenance container or a metal holder as an approach of attaching them in a vacuum housing, and the method (JP,2-109543,U) of attaching a tabular getter in a vacuum housing wall directly are indicated.

#### Problem(s) to be Solved by the Invention

[0004] However, this conventional getter is what covered getter material to 2-3 sorts of metal bases, such as stainless steel and a constantan, since it is moreover structure which holds to a metal holder etc. or is attached directly as mentioned above, it is the limited metal, and it has been covered only into the ingredient of a simple configuration.

[0005] Moreover, although the method of obtaining a tabular getter by carrying out roll press molding of the getter material to a metal plate as what has improved the adsorption engine performance of a getter is proposed, depending on an application, the adsorption capacity force of a getter cannot say that it is enough.

[0006] Without being influenced of an ingredient or a configuration, the object of this invention has a quick rate of adsorption, and is to offer the approach of obtaining the large non-evaporating mold getter of the amount of adsorption.

#### Means for Solving the Problem

[0007] The knowledge of it being effective carrying out the plasma metal spray of the getter powder ingredient to a base material which serves as the heater ingredient in an ultra-high vacuum with an ingredient with few gas evolutions while being able to choose comparatively free resistance [ as a result of examining the trouble which the above conventional techniques are holding / the metal of the former / persons / this invention / as a base material ] was carried out, and it hit on an idea to the manufacture approach of the non-evaporating mold getter of the following summary configurations.

[0008] This invention is the manufacture approach of the non-evaporating mold getter characterized by carrying out the plasma metal spray coat of the getter powder ingredient on a base material front face. Especially namely, the above-mentioned base material It is desirable that it is a compound carbon material containing Cu radical alloy and/or a carbon fiber. Moreover, the above-mentioned getter powder ingredient It is desirable to consist of the metal or alloy more than a kind chosen from among Ti, Zr, Cr, V, Nb, Ta, W, Mo, Th, calcium, aluminum, nickel, Mn, and Fe.

#### Function

[0009] The manufacture approach of the non-evaporating mold getter of this invention is the getter powder ingredient 2 for example, in the reduced pressure plasma generators 1, such as RF plasma as shown in Fig. 1, H2 It introduces with carrier gas 3, such as Ar, and consists of carrying out thermal spraying of said getter powder ingredient 2 on the substrate 5 laid in the booth 4 made into inert gas ambient atmospheres, such as Ar and helium.



[0010] That is, this invention is covering a getter powder ingredient with a plasma metal spray on a substrate, and, thereby, the surface area of the getter which adsorbs the gas in a vacuum housing becomes very large. Consequently, prompt adsorption of gas and the large amount of adsorption are attained. Moreover, since it can consider as a predetermined configuration according to the configuration even if it can choose a base material freely and the inside of a vacuum housing is a complicated configuration, it is applicable to all vacuum housings.

[0011] In addition, it is a Cu-nickel system alloy like [ there are few gas evolutions and ] a constantan as an ingredient which can serve as the heater in an ultra-high vacuum. The composite material of the carbon fiber and carbon which are called C / C composite is desirable.

[0012] This -- 10-10 Torr like the accelerator which C / C composite is known as a heating heater ingredient in an ultra-high vacuum, and is a use way of this invention It has checked, as a result of examining that it can be used enough for the mass spectrum of the rate of a gas evolution, and bleed off gas etc., when used in the following ultra-high-vacuum fields. Consequently, it turned out not only the getter ingredient arranged all over the magnetic field of an accelerator but that a C/C composite is effective for reduction prevention of the effective aperture in a vacuum chamber since it can use in common also as a heater ingredient for BEKU.

[0013]

[Example] In the RF arc plasma (arc gas (H<sub>2</sub>)70 psi and carrier gas (Ar) 35 psi) as shown in Fig. 1, the end of a Zr-V-Fe-nickel-Mn-aluminum alloy powder (ERUJENIKUSU HS-402S) was introduced, and thermal spraying of said end of an alloy powder was carried out on each substrate shown in a table 1. The result of having measured thermal-spraying Shigekazu Ushiro of a non-evaporating mold getter and thickness which were obtained is shown in a table 1.

[0014] Table 1]

	基板 (1000mm × 30mm × 0.1mm)	基板重量 (g)	溶射後重量 (g)	被膜重量 (g)	膜厚 (μm)
本 発 明	コンスタンタン	6.08	16.25	10.17	517
	C/C コンポジット	8.01	10.08	2.79	95
比 較 例	ステンレス板	6.08	16.00	9.98	100

比較例：ロール成型による方法

[0015] Next, the obtained non-evaporating mold getter was activated and the hydrogen and the carbon-dioxide-gas amount of adsorption per unit weight were measured. The result is shown in Figs. 2 and 3. From Figs. 2 and 3, what carried out thermal spraying of the getter powder ingredient to the C/C composite is especially understood that the initial rate of adsorption of less than 1 hour is dramatically quick after measurement initiation. For example, as compared with the non-evaporating mold getter to which usual carried out roll molding even of the 10 minutes after adsorption initiation, it has checked that a rate of adsorption was quick 3 or more times by more than twice and carbon monoxide gas by adsorption of hydrogen gas. Moreover, in the amount of gas adsorption, it was the about 1.5 times as much amount of adsorption as a roll cast. This is considered because getter specific surface area and porosity are large by the plasma metal spray. On the other hand, although the initial rate of adsorption was not so quick as what carried out thermal spraying of the getter powder ingredient to the constantan, and a C/C composite, it has checked that gas adsorption was quick and the amount of gas adsorption was larger than a roll cast.

[0016] Without being influenced of an ingredient or a configuration according to this invention, as explained above, a rate of adsorption is dramatically quick, and the amount of adsorption is also stabilized and can manufacture a large non-evaporating mold getter. Thus, the manufactured non-evaporating mold getter tends to be influenced of a magnetic field like an accelerator, and is effective in especially utilization in the vacuum chamber of a complicated configuration. Of course, it is an advantageous getter also as substitution of a getter usual from that a rate of adsorption is quick and the amount of adsorption being large.

[0017] In addition, according to this invention, since sufficient getter effectiveness can be acquired by the plasma metal spray, also to various ingredients or the thing of a complicated configuration, getter material can be cast and it is expected that an application field will spread.

#### Brief Description of the Drawings

Fig. 1 is an explanatory view showing one example of the manufacture approach concerning this invention.

Fig. 2 is a drawing showing the hydrogen gas adsorption property of the non-evaporating mold getter obtained by this invention.

Fig. 3 is a drawing showing the carbon monoxide gas adsorption property of the non-evaporating mold getter obtained by this invention.

#### Description of Notations

- 1 Plasma Generator
- 2 Getter Powder Ingredient
- 3 Carrier Gas
- 4 Booth
- 5 Substrate

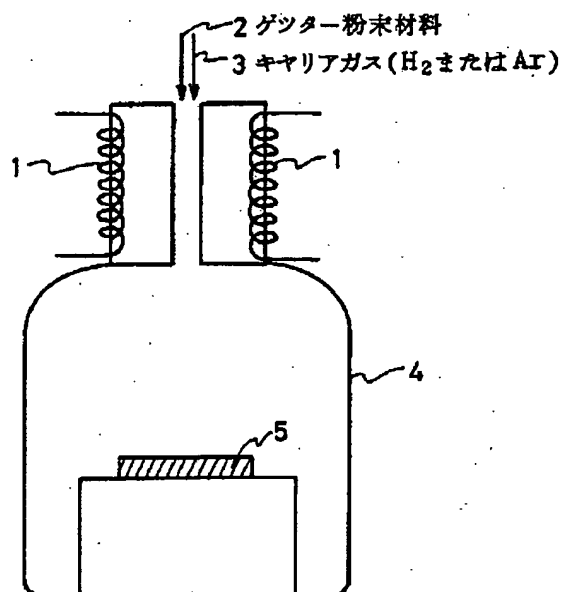


Fig. 1

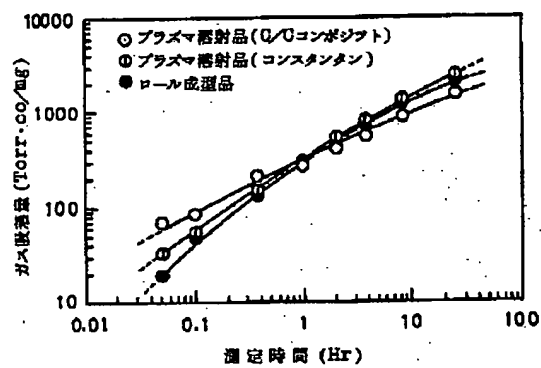


Fig. 2

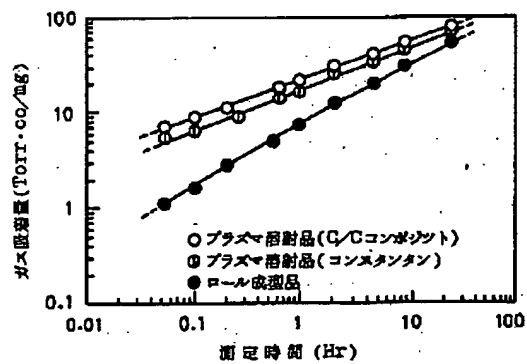


Fig. 3